

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-229265

⑫ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月11日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 3 1
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 加熱定着性トナー

⑮ 特 願 平2-22169

⑯ 出 願 平2(1990)2月2日

⑰ 発 明 者	土 井	信 治	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	川 上	宏 明	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	松 永	聡	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	前 田	清 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	粕 谷	貴 重	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑰ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			外1名

明 細 書

【従来の技術】

1. 発明の名称

加熱定着性トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 高架式フローテスター測定による流出開始温度が100℃以下でガラス転移点が50℃以上の線状ポリエステル樹脂と、高架式フローテスター測定による軟化点が110～160℃の非線状ポリエステル樹脂と、数平均分子量(Mn)が 1.0×10^5 以下、重量平均分子量(Mw)が 2.5×10^5 以下、 Mw/Mn が3.0以下、融点が60～120℃の低融点グラフト変性ポリオレフィンとを含有することを特徴とする加熱定着性トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法或は静電印刷法等において静電潜像を現像するための、又熱ローラー定着等の加熱定着方式に供される加熱定着性トナーに関する。

従来電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)、或は特公昭43-24748号公報(米国特許4,071,361号明細書)等に記載されている如く、多数の方法が知られている。一般には、光導電性物質を利用し種々の手段で感光体上に、電気的潜像を形成し、次いで該潜像をこれとは反対電荷を有するトナーと呼ばれる着色微粉末を用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材に転写した後、加熱、圧力、熱圧或は溶剤蒸気等により定着し、複写物を得るものである。

従って、トナーは現像、転写、定着の各工程において、要求される性能を具備しなければならない。通常、トナーは、バインダーとしての熱可塑性樹脂及び着色剤に、必要に応じて荷電制御剤を配合し、加熱下に熔融混合した後、所定の粒度に粉碎することにより調整される。

定着工程において、トナーを紙等に定着する方法としては種々の方法や装置が開発されているが

特開平3-229265 (2)

熱ローラー定着方式に代表される加熱部材による圧接加熱方式が、熱効率的に有利で複写機等の高速化、省エネルギー化、低コスト化の要請からも、当該方式が大勢を占めるに至っている。

しかしながらこのような定着方式での最大の欠点は、接触加熱であるがゆえ熱ローラー等の加熱部材上にトナーが融着し、定着操作を繰返すうちに、加熱部材の汚染ひいては紙等の汚染を引き起こす、所謂オフセット現象が発生することになり、従来からも離型性オイルを加熱部材である熱ローラー表面に塗布したり、熱ローラー表面にテフロン等の離型性材料をコーティングする等の装置的な工夫、改良がなされているがコスト的に不利となり、しかも、性能面においても使用トナーの特性にも、左右され充分とはいえない。

トナーとしても耐オフセット性、耐ブロッキング性を維持しつつ低温定着をめざす努力は続けられており、とりわけポリエステル樹脂は低温定着にマッチした素材として、従来からも注目されている。

例えば特開昭59-7960号公報には改良された特定のポリエステルをバインダーとするトナーが、特開昭59-9669号公報には、特定のポリエステルとイオン架橋性を有する有機金属化合物とを含有するトナーがそれぞれ開示されており、それなりの低温定着化は達成されているがさらなる向上が望まれる。

又ポリエステル樹脂の低温定着性に着目し、物性の異なるポリエステル樹脂のポリマーブレンドの技術が特開昭60-90344号公報、特開昭62-276565号公報、特開昭63-225245号公報、特開昭64-15755号公報等に、開示されている。これらの技術は耐オフセット性には劣るが低温定着性を有する比較的低分子量のポリエステル樹脂と定着温度は高いが耐オフセット性を有する架橋ポリエステル樹脂を混合して、バインダー樹脂とし、低温定着性と耐オフセット性を両立しようとするものである。

確かにこれらの技術により、ある程度定着温度は低下するが非オフセット巾が狭くなり低温定着

性、耐オフセット性の両立という点では充分とはいえない。本発明らの検討によると、従来のポリエステルブレンドのトナーは例えば定着加熱部材に、離型オイル塗布する手段等によって、耐オフセット性は改善されるが、このような補助手段をほどこさないトナー自体の定着性能は、満足できるものではない。

さらにポリエステル同志のブレンドによる場合でもそれらの熱特性等の物性がかなり異なるため、以下の様な不都合が生ずる場合がある。

特に、低温定着を指向して、低分子側成分として、極端に分子量の低いもの、 T_g の極端に低いものを使用したり、それらの低分子側成分を増加させたブレンド比とした場合、感光体部材等へのトナーの汚染融着等が発生したり、又二成分系現像剤とした場合キャリア汚染が発生したり、保存中のブロッキング性が低下したりする場合がある。又、トナー製造時における熱履歴で不都合を生ずる場合もあり、定着特性以外の現像特性、転写性等に悪影響を及ぼすことがある。

以上の様に、従来のトナーでは、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性を全てにわたって満足するものが得られていないのが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的とすることところは、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性を全て満足しうる加熱定着用トナーを提供することにある。

即ち本発明の目的は、より低い温度で十分に定着し、かつ、十分に広い非オフセット領域を持ったトナーを提供することにある。更に、長期貯蔵時及び使用時にブロッキング等が起こらず、安定した帯電性を示し、しかも感光部材等へのトナー融着、又、二成分系トナーとした時にキャリア汚染等を引き起こさない加熱定着性トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、鋭意検討の結果、高架式フローテスター測定による流出開始温度(T_{le})が100℃以下であり、かつ、 T_g が50℃以上の状態ポリエス

特開平3-229265 (3)

テル樹脂と、高架式フローテスター測定による軟化点 (T_{sp}) が $110 \sim 160$ °C の非線状ポリエステル樹脂とさらに難型成分として数平均分子量 (M_n) が 1.0×10^5 以下、重量平均分子量 (M_w) が 2.5×10^5 以下、 M_w/M_n が 3.0 以下である融点が $60 \sim 120$ °C の低融点グラフト変性ポリオレフィンとをトナー中に含有させることにより、前記目的を達成することができた。以下に詳細な説明を行なう。

本発明において、線状ポリエステルの流出開始温度 (T_{sp}) が 100 °C を越えると、低温定着性が悪化し、逆に 50 °C 未満ではトナーのブロッキング性が低下したり感光ドラムへの融着、キャリアのスベント化が発生しやすくなる。又、本発明において、非線状ポリエステルの軟化温度 (T_{sp}) が 160 °C を越えると、低温定着性が悪化し、逆に、 110 °C 未満では、耐オフセット性（特に高温オフセット性）が悪化する。

尚線状ポリエステルの流出開始温度 (T_{sp})、及び非線状ポリエステルの軟化点 (T_{sp}) の測定には

第1図に示す、高架式フローテスター（島津フローテスター CFT-500型）を用い先ず加圧成形器を用いて成形した重量 1.0 g の試料3を、昇温速度 5.0 °C/min で、プランジャー1により 20 kgf の荷重をかけ、直径 $\phi 1$ mm、長さ 1 mm のノズル4より押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量を測定した。

このとき、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線（流出曲線第2図参照）におけるS字曲線の高さを h としたとき、 $h/2$ に相当する温度を軟化点 (T_{sp}) とし、試料流出開始点における温度を流出開始温度 (T_{sp}) とする。

又、線状ポリエステルのガラス転移点 (T_g) の測定は、パーキンエルマー社製 DSC-7 を用いて、昇温速度 10 °C/min 試料 10 mg で測り ASTM (D3418-82) に準じて行なった。第3図に示すように、2度目の昇温時の DSC カーブで基線 (1) と吸熱ピーク後の基線 (2) との中線と、立上り曲線をもって T_g とする。

本発明の線状ポリエステルと、非線状ポリエス

テルのブレンド比は、全結着樹脂中、線状ポリエステルが $5 \sim 80$ 重量%、非線状ポリエステルが $95 \sim 20$ 重量%であることが好ましい。

ブレンド法としては他のトナー成分と同時に熱溶融混練してもよく、線状、非線状のポリエステルを同一溶媒に溶解混合し、乾燥後ブレンド樹脂をとり出し、他のトナー成分と熱溶融混練してもよい。

本発明のさらなる特徴は、バインダー中に数平均分子量 (M_n) が 1.0×10^5 以下、重量平均分子量 (M_w) が 2.5×10^5 以下、 M_w/M_n が 3.0 以下、融点 T_m が $60 \sim 120$ °C の範囲である低融点グラフト変性ポリオレフィン難型剤を少なくとも一種以上含有してなるトナーを使用することにより、より低消費電力、低温度でオフセットすることなくトナーを記録材に加熱定着することができることである。

特に従来の難型剤と異なる点は低温から難型性を発現し、本発明のブレンドバインダーの低温定着性を有効に発現させること以外に、トナー中に

添加してもトナーの凝集性を悪化させず、よって、現像特性等を悪化させないことにある。又、ブレンドポリエステル中に低分子量成分に起因する感光体等へのトナーの汚染、融着や、2成分トナーとした場合のキャリアの汚染、スベント化を有効に阻止できることにある。

本発明において用いるグラフト変性ポリオレフィンはその融点が 120 °C を越えると、難型性の発現する温度が高くなり、本発明の特定のブレンドポリエステル樹脂に添加しても特に低温側のオフセットを有効に改善できずその結果として、定着点が上昇してしまう。又その時の難型剤の数平均分子量 (M_n) は 1.0×10^5 以下、重量平均分子量 (M_w) は 2.5×10^5 以下である必要がある。但し、難型剤の融点が 60 °C 未満の場合はトナーへの添加量にもよるがトナーのブロッキング特性が悪化する。

更に、 M_w/M_n が 3.0 以上になると、或はグラフト変性しないと、トナー化したときのトナーの凝集性が悪化し、トナーの現像特性が悪化する。

尚、離型剤の分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によって次の条件で測定される。

(GPC測定条件) 装置 LC-GPC 150C

(ウォーターズ社)

カラム GMH6 (東洋ソーダ) 60cm

カラム温度 140℃

Solv. o-ジクロロベンゼン

以上の条件で測定し、試料の有する分子量分布は、ポリエチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

又、本発明において、離型剤の融点は、DSC-7 (パーキンエルマーPerkin Elmer社製) 示差走査型熱量計を用いて、そのDSCの吸熱ピークを測定し、その最高融解ピーク値とした。

本発明のトナー構成する結着樹脂としての線状ポリエステルはジカルボン酸類、或はこれらの無水物やエステル化物と、ジオール類とを常法により縮重合させて製造することができ、又、非線状

ポリエステルは、線状ポリエステルでの構成原料以外に、3価以上のポリカルボン酸類或はこれらの無水物やエステル化物或は3価以上のポリオール類を合わせて使用でき、これらを常法により、縮重合させて製造することができる。

前記、ジカルボン酸類として使用可能なものは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p,p'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-p,p'-ジカルボン等の芳香族ジカルボン酸や、それ以外の酸としてマレイン酸、フマル酸、グリタル酸、シクロヘキサカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、メサコン酸、シトラコン酸、セバシン酸更には炭素数が6~18のアルケニル基或はアルキル基が置換されたマレイン酸類、フマル酸類、アジピン酸類、コハク酸類、グリタル酸類、セバチン酸類、アゼライン酸類等が挙げられる。

前記ジオール類として使用可能なものは、ポリオキシエチレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリヒドロキシブチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ポリオキシエチレン(2)-2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル、2',3'-6'-トリクロロ4'-ヒドロキシフェニルメタン、ポリオキシプロピレン(3)-2-ブromo-4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(2,5)-P,P'-ビスフェノール、ポリオキシブチレン(4)ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ポリオキシスチレン(7)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ポリオキシベンチレン(3)-2,2-ビス(2,6-ジアイオド-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシプロピレン(2,2)2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のエーテル化ジフェノール類や、それ以外のジオール類として、エチ

レングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール類、更には炭素数が6~18のアルケニル基或はアルキル基が置換されたエチレングリコール類、トリエチレングリコール類等が挙げられる。

前記、3価以上のポリカルボン酸類(線状ポリエステルの原料としない)としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等を挙げる事ができる。

特開平3-229265(5)

前記、3価以上のポリオール類（線状ポリエステルの原料としない）としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントロール、1,4-ソルビタンペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-メンタトリオール、1,2,5-ペンタントリオール、しょ糖、グリセリン、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

本発明のトナーを構成する離型剤としては、数平均分子量 M_n が 1.0×10^3 以下、重量平均分子量 M_w が 2.5×10^3 以下、 M_w/M_n 3.0以下、融点 mp が60～120℃の範囲であるグラフト変性ポリオレフィン離型剤を少なくとも一種以上、トナーに対して0.1～20重量%の添加量で用いられる。

前記グラフト変性ポリオレフィンとしては、不飽和脂肪酸、スチレン誘導体あるいは、不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレ

フィンワックス等が挙げられる。

尚ポリオレフィンとしては、通常のポリエチレン、ポリプロピレン以外に、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体又は2種以上の α -オレフィンの共重合体等も、更にはポリオレフィンの酸化物等も含まれる。

グラフト変性ポリオレフィンを合成するために使用される不飽和脂肪酸或は不飽和脂肪酸エステルとしては、メタクリル酸及びメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル等のメタクリ

レート類、アクリル酸及びメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2-エトキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、などのアクリレート類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸及びモノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジプロピルマレート、モノブチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルフマレート、ジエチルフマレート、ジブチルフマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイ

タコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネートなどの不飽和二塩基酸エステルなどを挙げることができ、これらの1種或は2種以上を同時に用いることができる。

又芳香族ビニルモノマーとしてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を同時に用いることができる。

グラフト変性する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば前記ポリオレフィンと、芳香族ビニルモノマー及び不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルを溶液状態或は熔融状態で大気下又は加圧下でラジカル開始剤の存在下で加熱して反応させることによりグラフト変性ポリオレフィンが得られる。芳香族ビニルモノマー及び不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステル

特開平3-229265(6)

によるグラフト化は、両者を同時に行なうことも良く、個々に行なうことも良い。

グラフト化反応に用いる開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーフェニルアセテート、クミンパービバレート、アゾビス-イソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。

ポリオレフィンに対するグラフト化剤の割合は、ポリオレフィン100重量部に対し0.1～100重量部が好ましく、より好ましくは1～50重量部である。1重量部以下ではグラフト化の効果がほとんど発揮されず、また100重量部以上になるとポリオレフィンが本来持ちあわせている有利な性質を失うことになる。

又芳香族ビニルモノマーと不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルとの重量比としては95：5～5：95が好ましく、より好ましくは、80：20～

20：80である。不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルが多い場合は、ポリオレフィンの持つ離型効果が減少する傾向にあり、芳香族ビニルモノマーが多い場合には、ポリオレフィンのトナー中への分散性があまり向上しない。

本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンの添加量としては、結着樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部が好ましく、より好ましくは0.5～10重量部である。0.1重量部より少ない場合には十分な離型効果は発揮し得ず、又20重量部より多い場合にはトナーのブロッキング性が低下し易い。

又、本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンは、160℃における熔融粘度が1～250cpsの範囲にあることが好ましい。1cps以下の場合にはトナーのブロッキングが発生し易くなり、250cps以上ではトナー中からの変性ポリオレフィンの浸み出しが起こりにくくなり、離型効果が発揮されにくい。本発明のトナーを用いた定着方法においては一般的には低い定着設定温度にする時

程低い熔融粘度の離型性成分を用いることが好ましい。

本発明で言うところの熔融粘度は、B型回転粘度計による測定値を用いている。

本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤、着色剤、流動性改質剤を、添加しても良く、荷電制御剤、流動性改質剤はトナーと混合（外添）して用いても良い。この荷電制御剤としては合金染料、ニグロシンなどがあり、着色剤としては従来より知られている染料・顔料が使用可能であり、流動性改質剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。

又、磁性トナーを得たい場合にはトナー中に磁性微粒子を添加すればよい。磁性物質としては磁性を示すか、磁化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属微粉末、各種フェライト、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金マグネタイトなど従来より磁性材料として知られているものが使用できる。

〔実施例〕

以下製造例、実施例、比較例をもって、具体的に本発明を説明するがこれらは本発明を何ら限定するものではない。尚、使用部数は全て、重量部である。

製造例1 線状ポリエステルAの製法

ポリオキシシプロビレン(2,5)-	…54モル%
2,2-ビス(4-ヒドロキシ	
フェニル)プロパン	
フマル酸	…46モル%

以上の構成原料を合計量で1500g、温度計、ステンレスチール製攪拌器、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた2ℓ容量の4つ口丸底フラスコに入れた。次いでフラスコをマントルヒーター中におきガラス導入管より窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気中に保ち昇温した。その後、0.05gのジブチルチンオキサイドを加え210℃に保ち12時間重縮合反応させポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の高架式フローテスターによる流出開

特開平3-229265 (7)

始温度 (T_{10}) は 75℃、 T_g 55℃であった。

製造例 2 線状ポリエステル B の製法

ポリオキシエチレン (3)- 2,2-ビス (4-ヒドロキシ フェニル) プロパン	… 35モル %
エチレングリコール	… 20モル %
テレフタル酸	… 27モル %
イソフタル酸	… 18モル %

反応時間を 16 時間とする以外は、製造例 1 と同様の方法でポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の高架式フローテスターによる流出開始温度 (T_{10}) は 92℃、 T_g 62℃であった。

製造例 3 線状ポリエステル樹脂 C の製法

プロピレングリコール	… 55モル %
フマル酸	… 10モル %
ドデセニルコハク酸	… 35モル %

製造例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の高架式フローテスターによる流出開始温度 (T_{10}) は 65℃、 T_g は 43℃であった。

製造例 4 線状ポリエステル D の製法

グリセリン	… 28モル %
テレフタル酸	… 18モル %
イソフタル酸	… 30モル %

以上を構成原料とし、反応温度を 250℃、反応時間を 18 時間とする以外は製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を得た。この樹脂の高架式フローテスターによる軟化点 (T_{10}) は 138℃であった。

製造例 7 非線状ポリエステル G の製法

トリメリット酸を 3 モル %、テレフタル酸を 29 モル % とする以外は、製造例 1 と同様にして、製造例 5 と同様にして、ポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の高架式フローテスターによる軟化点 (T_{10}) は 103℃であった。

製造例 8 非線状ポリエステル H の製法

ジエチレングリコール	… 60モル %
イソフタル酸	… 10モル %
トリメリット酸	… 30モル %

上記構成原料とする以外は製造例 4 と同様にして、ポリエステル樹脂を得た。この樹脂の高架式

反応温度を 280℃、反応時間を 20 時間とする以外は製造例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の高架式フローテスターによる流出開始温度 (T_{10}) は 112℃、 T_g 75℃であった。

製造例 5 非線状ポリエステル E の製法

ポリオキシプロピレン (2,5)- 2,2-ビス (4-ヒドロキシ フェニル) プロパン	… 51モル %
テレフタル酸	… 25モル %
トリメリット酸	… 7モル %
ドデセニルコハク酸	… 17モル %

以上を構成原料とする以外は製造例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を得た。この樹脂の高架式フローテスターによる軟化点 (T_{10}) は 117℃であった。

製造例 6 非線状ポリエステル F の製法

ポリオキシエチレン (3)- 2,2-ビス (4-ヒドロキシ フェニル) プロパン	… 13モル %
エチレングリコール	… 11モル %

フローテスターによる軟化点 (T_{10}) は 190℃であった。

以下実施例を説明するが、その際、融着、ブロッキングに関しての評価は以下の様に行なった。

< 定着 >

キャノン製複写機 FC-5 の定着ユニットを取り出し、上下ローラー間の圧力を線圧で 0.30 kg/cm、ニップ巾 3.0 mm、線速度 60 mm/sec、上ローラーの温度を 100 ~ 270℃ に可変可能となるように改造した別定着器 I を用意した。また同様にしてキャノン製複写機 NP-6550 の改造別定着器 II (上下ローラー間圧力 2.5 kg/cm、ニップ巾 6.0 mm、線速度 450 mm/sec、上ローラー温度 100 ~ 270℃ 可変) を用意した。さらに第 4 図に示す定着器 III を用意した。第 4 図の定着器について簡単に説明する。

図中 14 は、装置に固定支持された、低熱容量線状加熱体であって、厚み 1.0 mm、巾 10 mm、長さ 240 mm のアルミ基板 15 に抵抗材料 16 を巾 1.0 mm

特開平3-229265(8)

に塗工したもので、長手方向両端より通電される。通電は、DC 100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子17によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスを、そのパルス巾を変化させて与える。かかるパルス巾は、0.5msec～5msecとなる。この様にエネルギー、温度制御された加熱体14に当接して、図中矢印方向に定着フィルム18は移動する。この定着フィルムは、厚み20 μ mのポリイミドに画像当接面側にPTFEに導電材を添加した離型層を10 μ mコートしたエンドレスフィルムである。フィルム駆動は、駆動ローラー19と、従動ローラー20による駆動とテンションにより矢印方向にシワなく移動する。

21はシリコンゴム等の離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧5kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。

転写材22上の未定着トナー23は、入口ガイド24により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像

を得るものである。

定着器の条件は、定着器Aと同様である。

定着試験は各定着器の設定温度を可変させ、各設定温度で未定着画像を通紙させ、定着性、オフセット性の評価を行った。定着性については、定着画像上に50g/cm²の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、画像の濃度低下率が7%以下となる温度を定着点とした。又オフセット性については、画像の余白部、上下ローラ等の定着部材の汚れ具合で判断した。

<融着、現像>

正常電性トナーの場合は、キヤノン製複写機NP-5540、負帯電性トナーの場合は、NP-5540の改造機を用い、高温高湿環境下(32.5℃, 90%)で連続5000枚の複写テストを行ない、トナー担持体上及び、ドラム上のトナー融着を観察した。現像性に関しては画像濃度、カブリを評価した。尚非磁性トナーの評価は、色現像器を用いた。

<ブロッキング>

トナーを50℃の雰囲気下に3日間放置し、フ

ロッキングの状態を目視で確認した。

実施例1

樹脂A	30部
樹脂F	70部
磁性粉	70部
ニグロシン系染料	2部

上記処方に更に、グラフト成分としてステレン、ブチルアクリレート(ステレン、ブチルアクリレート比は重量比で1/1、ベースポリエチレンに対して、12重量%の量をグラフト化した)を使用した数平均分子量 $M_n=4.8 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w=7.5 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.56$ 、融点88℃であるグラフト変性ポリエチレン離型剤4部を混合し、2軸混練押出し機によって熔融混練した後、冷却し、粉碎分級して重量平均粒径10 μ mの黒色微粉末を得た。次いで、該黒色微粉末100部に対してアミノ変性シリコンオイル処理シリカ微粉末0.4部外添し、正帯電磁性トナーを得た。

定着性に関しては、定着器Iを用いて評価を行った。定着点は130℃であり高温オフセットは

210℃から発生し、定着可能温度領域は80℃あり、非常に優れたものであった。

現像性に関しても画像濃度1.35～1.38を維持し、カブリのない画像が安定して得られ、感光体上に融着等の汚染もなかった。又、ブロッキング性も問題はなかった。

実施例2～5、及び比較例1～6

処方に関しては、第1表、評価結果に関しては第2表にまとめた。

尚、実施例3、比較例5に関しては線状ポリエステルと非線状ポリエステルをトルエンに溶解混合後、ドライアップした樹脂を用いて他は同じにしてトナーを製造した。

又、離型剤としては実施例1で用いたもの(これをW₁とする)以外に、

ステレン、ブチルアクリレート変性のポリエチレン離型剤($M_n=4.0 \times 10^4$ 、 $M_w=5.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.45$ 、融点77℃)…W₂。

グラフト変性していないポリエチレン離型剤($M_n=2.0 \times 10^4$ 、 $M_w=6.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=$

(9)

特開平3-229265 (9)

3.2, 融点125℃) ... W。

市販のポリプロピレン離型剤 ($M_n = 5.0 \times 10^4$, $M_w = 2.0 \times 10^4$, $M_w/M_n = 3.0$, 融点155℃)

... W。

を使用した。

(以下余白)

第 1 表

	線状ポリエステル (部)	非線状ポリエステル (部)	着色剤量 (部)	商電制御剤 (部)	離型剤 (部)	流動性改質剤 (Wt%①)	トナー粒径 (μm)
実施例-1	A 30	F 70	黒色磁性粉 70	ニグロシン 系染料 2.0	W_1 4	アミノ基性シリコン オイル処理シリカ 0.4	10 [*]
2	B 50	E 50	I 80	サルチル酸系 金属化合物 1.0	W_2 5	疎水性コロイダルシ リカ 0.6	7.8
② 3	A 40	F 60	I 60	ニグロシン 系染料 2.0	W_1 4	アミノ基性シリコン オイル処理シリカ 0.4	11.5
4	B 30	F 70	銅フタロシア ニン系染料 (青) 4	サルチル酸系 金属化合物 0.5	W_1 4	疎水性コロイダルシ リカ 0.5	12.0
5	A 60	E 40	ジスアゾ系赤 色染料 5	ニグロシン 系染料 2.0	$W_2 + W_3$ 3 3	アミノ基性シリコン オイル処理シリカ 1.0	11.0
比較例-1	A 30	F 70	黒色磁性粉 70	I 2.0	W_1 4	アミノ基性シリコン オイル処理シリカ 0.4	10
2	I 30	I 70	I 70	I 2.0	W_2 4	I 0.4	10
3	B 50	G 50	I 80	サルチル酸系 金属化合物 1.0	W_2 5	疎水性コロイダルシ リカ 0.6	7.9
4	D 50	E 50	I 80	I 1.0	I 5	I 0.6	7.9
5	C 30	F 70	I 70	ニグロシン 系染料 2.0	W_1 4	アミノ基性シリコン オイル処理シリカ 0.4	10
③ 6	A 40	H 60	I 60	I 2.0	I 4	I 0.4	11.6

①流動性改質剤
添加前トナー重量
に対して②線状ポリエステ
ル、非線状ポリエ
ステルはトルエン
に溶解混合後ドラ
イアップして使用③②と同様に行な
うとしたが非線状
ポリエステルが
トルエンに溶解せ
ず混練時混合に
よった

第 2 表

	評価定着器	定着点 (°C)	非オフセット温度領域 (°C)	定着可能温度巾 (°C)	現 像 性	融 着	ブロッキング
実施例-1	I	130	100~210	80	1.35~1.38 カブリなし	○	○
2	II	140	120~230	90	1.35~1.40 カブリなし	○	○
3	III	120	100~230	90	1.35~1.40 カブリなし	○	○
※ 4	I	125	100~220	95	1.36~1.42 カブリなし	○	○
※ 5	II	130	100~260	130	1.37~1.50 カブリなし	○	○
比較例-1	I	160	160~240	80	1.35~1.39 カブリなし	×	○
2	I	145	145~220	75	1.20~1.30 多少カブリ有	×	○
3	II	130	110~180	60	1.35~1.40 カブリなし	○	○
4	II	160	130~230	70	1.35~1.40 カブリなし	○	○
5	I	120	95~210	90	1.05~1.20 ややカブリ有	○	×
6	III	160	130~250	90	0.9 ~ 1.0 カブリ多	○	○

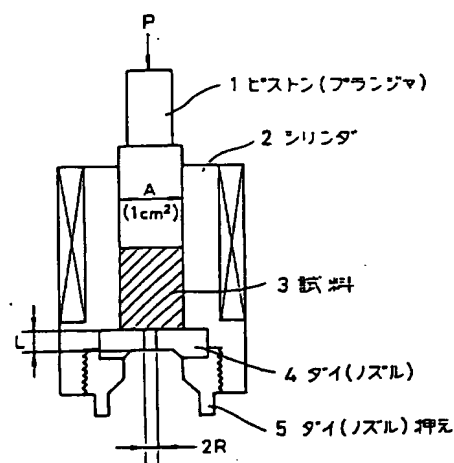
※ キャリアのスベント化等は、ほとんどおこらなかった。

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の加熱定着性トナーによれば低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性を全てに亘って満足されることができ、感光部材への汚染、融着、二成分トナーとしたときのキャリアのスベント化等もおこらず、カブリ、トビチリ、ガサツキ等のない高画像濃度の鮮明な画像を得ることができる。

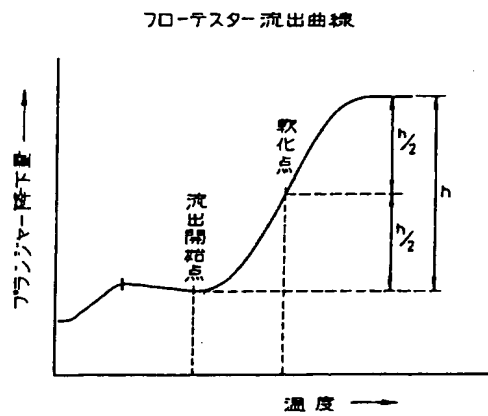
4. 図面の簡単な説明

第1図は高架式フローテスターの概略図、第2図はフローテスターのプランジャー降下量-温度曲線を表す図、第3図はDSCカーブを示す図、第4図は本発明の実施例で用いた定着器の概略図である。

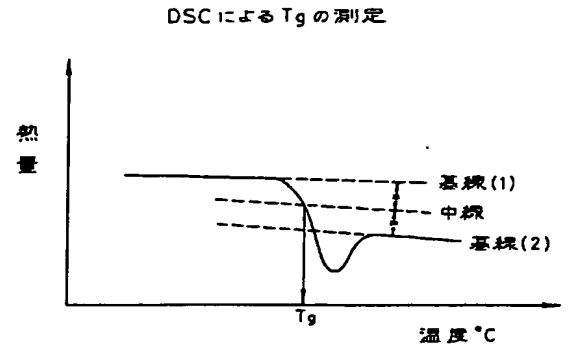


第 1 図

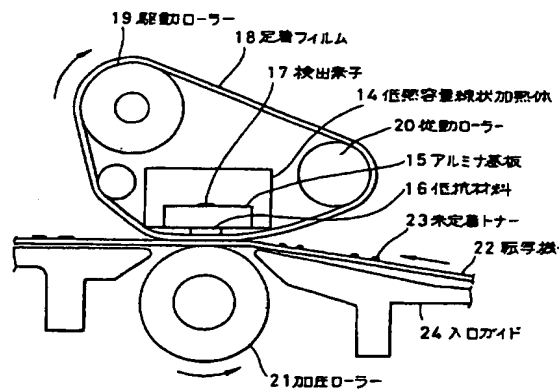
出願人 キヤノン株式会社
 代理人 豊田 雄
 " 渡辺 敏 介



第2図



第3図



第4図

HEAT FIXABLE TONER

Patent Number: JP3229265
Publication date: 1991-10-11
Inventor(s): DOI SHINJI; others: 04
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP3229265
Application Number: JP19900022169 19900202
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/087
EC Classification:
Equivalents: JP2835973B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the heat fixable toner which can satisfy all of low-temp. fixability, offset resistance and blocking resistance by incorporating a specific linear polyester resin, a specific nonlinear polyester resin and a specific low melting point graft-modified polyolefin into this toner.

CONSTITUTION: The linear polyester resin having ≤ 100 deg.C outflow initiation temp. (TIP) measured by an elevated flow tester constituted of a piston 1 and a cylinder 2 and ≥ 50 deg.C Tg, the nonlinear polyester resin having 110 to 160 deg.C softening point (TSP) measured by the elevated flow tester and further the low melting graft-modified polyolefin having $\leq 1.0 \times 10^3$ number average mol. wt. (Mn), $\leq 2.5 \times 10^3$ weight average mol. wt. (Mw), and ≤ 3.0 Mw/Mn are incorporated into the toner. The heat fixability which satisfies all of the low- temp. fixability, offset resistance and blocking resistance is obtd. in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2